

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 18/30, 16/18	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/12051 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. April 1996 (25.04.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/01501 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Oktober 1995 (18.10.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 38 791.1 18. Oktober 1994 (18.10.94) DE P 44 38 777.6 18. Oktober 1994 (18.10.94) DE 195 38 531.4 9. Oktober 1995 (09.10.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Eras- musstrasse 20-24, D-10553 Berlin (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEYER, Heinrich [DE/DE]; Bismarckstrasse 86, D-14109 Berlin (DE). SCHULZ, Ralf [DE/DE]; Falkentaler Steig 108, D-13465 Berlin (DE). (74) Anwalt: EFFERT, Udo; Radickestrasse 48, D-12489 Berlin (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR SEPARATING METAL COATINGS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABSCHIEDUNG VON METALLSCHICHTEN (57) Abstract <p>The electronic industry makes use of polyimide substrates with copper coatings which are produced by the decomposition of metal organic compounds by means of a glow discharge process followed by the currentless metallisation of the metal film produced. When the first metal coating is separated, carbon-containing coatings are produced without the addition of oxygen which have low conductivity and little catalytic activity. If only alkaline metallising baths are used, adherent metal coatings are indeed initially deposited on the polyimide surfaces but the adhesion of the metal coating on the polyimide is seriously degraded on contact between the metal and aqueous alkaline solutions. If work is conducted in an oxygen atmosphere, palladium coatings are produced which must subsequently be reduced. Such coatings provide little or no adhesion if they are exposed to chemical or electrochemical process solutions. When mixtures of oxygen-containing compounds and inert gas are used in metal separation in the glow discharge, low-oxygen and carbon coatings are produced. In addition, the reduction in the adhesion on contact between the metallised substrate and aqueous-alkaline solutions can be avoided by the use of acid or neutral currentless metallising baths to produce the second metal coating. This process makes it possible for the first time to produce high-density circuit carriers from unmetallised polyimide foils.</p> (57) Zusammenfassung <p>Für den Einsatz in der Elektronikindustrie sind Polyimidsubstrate mit Kupferschichten bekannt, die durch Zersetzen metallorganischer Verbindungen mittels eines Glimmentladungsverfahrens und nachfolgende stromlose Metallisierung des entstandenen Metallfilmes erzeugt werden. Bei der Abscheidung der ersten Metallschicht entstehen ohne Sauerstoffzugabe hierbei kohlenstoffhaltige Schichten, die eine geringe Leitfähigkeit und geringe katalytische Aktivität aufweisen. Werden ausschließlich alkalische Metallisierungsbäder verwendet, werden zwar anfänglich haftfeste Metallschichten auf den Polyimidoberflächen abgeschieden, die Haftfestigkeit der Metallschichten zum Polyimid wird jedoch bei einem Kontakt des Metalls mit wäßrig-alkalischen Lösungen erheblich beeinträchtigt. Wird in Sauerstoffatmosphäre gearbeitet, entstehen Palladiumschichten, die nachträglich reduziert werden müssen. Solche Schichten ergeben keine oder geringe Haftung, wenn sie chemischen oder elektrochemischen Prozeßlösungen ausgesetzt werden. Durch Verwendung von Mischungen aus Sauerstoff enthaltenden Verbindungen und Inertgas bei der Metallabscheidung in der Glimmentladung werden sauerstoff- und kohlenstoffarme Schichten erzeugt. Außerdem kann die Verringerung der Haftfestigkeit beim Kontakt des metallisierten Substrats mit wäßrig-alkalischen Lösungen durch Verwendung saurer oder neutraler stromloser Metallisierungsbäder zur Erzeugung der zweiten Metallschicht vermieden werden. Dieses Verfahren erschließt erstmals die Herstellung hochverdichteter Schaltungsträger ausgehend von unmetallisierten Polyimidfolien.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Abscheidung von Metallschichten

Beschreibung:

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Metallschichten auf Polyimidoberflächen sowie ein Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Schaltungsträgers, herstellbar unter Anwendung des Verfahrens.
- 10 Polyimid wird in der Elektronikindustrie als Substratmaterial für die Herstellung von Leiterplatten, Hybridschaltungen, Halbleiterträgern (Chip Carrier, Multi-Chip-Modulen) und anderen Bauelementen eingesetzt. Dieses Material weist gegenüber herkömmlichen Materialien, wie beispielsweise Epoxidharzen, Vorteile auf. Beispielsweise ist dessen
- 15 thermische Beständigkeit höher, so daß die Längenausdehnung des Materials bei thermischer Belastung geringer ist als bei herkömmlichen

Materialien. Ferner verfügen Polyimidsubstrate über bessere elektrische Isolationswerte.

5 Für den Einsatz als Substratmaterial in Halbleiterträgern können Vorprodukte des Polyimids auf einen geeigneten Träger durch ein Spin-Coating-Verfahren in dünner Schicht aufgebracht und anschließend zu Polyimid umgesetzt werden. In die derart gebildeten Schichten können einfach und reproduzierbar feinste Löcher geätzt werden, die zur Verbindung mehrerer Metallisierungsebenen dienen.

10

Zur Herstellung von Polyimidlaminaten, beispielsweise für die Leiterplattenherstellung, werden meist mit Kupferfolien kaschierte Polyimidfolien verwendet. Aus den Kupferschichten werden die Leiterzüge meist durch Ätzprozesse gebildet. Hierzu werden Verfahrenstechniken eingesetzt, die in der Literatur vielfach beschrieben sind (beispielsweise im Handbuch der Leiterplattentechnik, Hrsg. G. Herrmann, Band 2, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau 1991). Derartige Verfahren sind zur Herstellung von Leiterplatten zwar grundsätzlich geeignet, jedoch liegt die Breite der feinsten mit derartigen Techniken reproduzierbar herstellbaren Leiterzüge im Bereich von etwa 75 - 100 μm .

15

20

Die Kupferfolien werden in herkömmlicher Weise durch Verkleben mit den Polyimidoberflächen verbunden. Jedoch erweicht die Kleberschicht bei thermischer Behandlung, beispielsweise beim Löten der Leiterplatten, und ist auch gegenüber den chemischen Bädern, die für die Metallisierung von Löchern in den Polyimidlaminaten eingesetzt werden, nicht ausreichend beständig.

25

Um die Kleberschichten zu vermeiden, wurde die dem Fachmann geläufige "cast-on"-Technik zur Herstellung kleberfreier Polyimidlamine

30

- entwickelt, bei der flüssige Polyamidsäurelösung vor der Dehydratisierung und Cyclisierung zum Polyimid auf eine Kupferfolie aufgegossen wird. Nach der Bildung des Polyimids auf der Kupferfolie entsteht auf diese Weise ein haftfester Polymer/Metall-Verbund. Auch dieses Verfahren hat den Nachteil, daß nur relativ dicke, beispielsweise 17 μm dicke Kupferfolien verwendet werden können. Ferner ist dieses Material außerordentlich teuer, zum Beispiel das Handelsprodukt Espanex[®] von Nippon Steel Chemical Co. Ltd, Tokyo
- 10 Mit dünnen Kupferfolien beschichtete Polyimidlamine wurden zwar hergestellt. Jedoch ist der Aufwand zur Herstellung dieser Lamine außerordentlich hoch, so daß deren Materialkosten auch beträchtlich sind. Die Handhabung der mit dünnen Kupferfolien beschichteten Lamine ist darüber hinaus problematisch, da die Kupferfolien sehr empfindlich gegen mechanische Einwirkung sind. Im Falle der "cast-on"-
- 15 Technik können derartig dünne Kupferfolien überhaupt nicht eingesetzt werden, da sich das Laminat bei der Herstellung u.a. stark verwerfen würde.
- 20 Feinere Leiterzüge sind daher allenfalls dadurch erzeugbar, daß keine mit Kupferfolien an der Oberfläche versehenen Lamine als Ausgangsmaterialien verwendet werden. Die Leiterzüge werden in diesem Fall durch Metallabscheidung direkt auf den Oberflächen gebildet. Durch Sputtern oder Metallverdampfen bzw. mittels chemischer Methoden
- 25 hergestellte kleberfreie Polyimidsubstrate haben sich bei der Leiterplattenherstellung bislang nicht durchsetzen können. Beispielsweise ist es zur Erzeugung einer ausreichenden Haftfestigkeit der Metallschichten auf Polyimid erforderlich, zunächst eine dünne Chromschicht aufzubringen, auf die dann die Kupferschichten abgeschieden werden, beispielsweise rasterartig vorgebohrtes Material der Firma Sheldahl. Chrom
- 30

bereitet beim Ätzen jedoch Schwierigkeiten, so ist beispielsweise ein zusätzlicher Ätzprozeß erforderlich, weshalb die Anwendung von Chromschichten möglichst vermieden wird. Aus technischer Sicht wäre es daher besonders erwünscht, Schaltungsträger aus unbeschichteten Polyimidmaterial herzustellen. Die technische Realisierung ist in der Praxis jedoch nicht gelungen. Dafür gibt es folgende Gründe:

Insbesondere bei Anwendung chemischer Metallabscheidungsverfahren tritt der Nachteil der größeren Wasseraufnahme von Polyimid gegenüber anderen Polymeren in den Vordergrund. Es hat sich beispielsweise gezeigt, daß die Haftfestigkeit von ganzflächig auf Polyimidfolien stromlos und elektrolytisch abgeschiedenen Kupferschichten zur Polyimidoberfläche bei thermischer Behandlung, beispielsweise beim Löten, erheblich verringert oder gänzlich aufgehoben wird. Um das Auftreten von blasenförmigen Abhebungen bei der thermischen Behandlung zu vermeiden, wird generell vorgeschlagen, die beschichteten Polyimidfolien nach der Abscheidung zu tempern. Die Temperungsbehandlung allein reicht jedoch nicht aus, das Auftreten von Blasen zu verhindern, wenn beidseitig und ganzflächig mit Kupferschichten versehene Polyimidfolien einer thermischen Behandlung ausgesetzt werden. In diesem Fall kann die eingeschlossene Feuchtigkeit, die vom chemischen Metallisierungsprozeß herrührt, bei der Temperungsbehandlung nicht mehr entweichen, so daß Wasser bei der thermischen Behandlung explosionsartig aus der Polyimidfolie austritt und die Kupferbeschichtung von der Polyimidoberfläche abreißt.

Aus den vorgenannten Gründen wurden andere Verfahren zur haftfesten Metallisierung von Polyimidsubstraten entwickelt. Wegen der Anforderung, eine ausreichende Haftfestigkeit der abgeschiedenen Metallschichten auch während und nach einer thermischen Beanspruchung

der Substrate zu erreichen, wurden Vakuumverfahren zur Metallisierung eingesetzt. Die Metallabscheidung durch Zersetzen flüchtiger Metallverbindungen mittels Glimmentladung stellt hierzu eine überlegene Verfahrensweise dar. In DE 35 10 982 A1 wird ein solches Verfahren zur Herstellung elektrisch leitender Strukturen auf Nichtleitern, beispielsweise Polyimidfolien, durch Abscheidung metallischer Filme auf den Nichtleiteroberflächen durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glimmentladungszone offenbart. Die abgeschiedenen Metallfilme dienen vorzugsweise als katalytisch aktive Keimschichten zur nachfolgenden stromlosen Metallisierung der Oberflächen.

Auch in DE 38 06 587 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung metallischer Strukturen auf Polyimid durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glimmentladung beschrieben.

Weitere Metallisierungsverfahren mittels Glimmentladung und metallorganische Verbindungen werden in den Druckschriften DE 37 16 235 A1, DE 37 44 062 A1 und DE 38 28 211 C2 offenbart.

Um möglichst reine Metallschichten mit der Glimmentladungsmethode herzustellen, d.h. Metallschichten ohne nennenswerte Kohlenstoff- und Sauerstoffbeimengungen, wird vorgeschlagen, das Substrat während der Metallabscheidung auf eine möglichst hohe Temperatur aufzuheizen. Die kohlenstoffhaltigen Beimengungen rühren von den organischen Bestandteilen der bei der Abscheidung meist verwendeten flüchtigen metallorganischen Verbindungen her. Den Einfluß der Substrattemperatur auf den Kohlenstoffgehalt der mit der Glimmentladungsmethode abgeschiedenen Metallschichten ist beispielsweise in E. Feuerer und H. Suhr, "Thin palladium films prepared by metal-organic plasma-enhanced chemical vapour deposition", Thin Solid Films, 157

(1988), 81, 84 dargestellt. Danach nimmt der Kohlenstoffgehalt mit steigender Substrattemperatur ab. Aus dieser Druckschrift ist auch erkennbar, daß die Palladiumschichten bei Raumtemperatur knapp 30 Gew.-% Kohlenstoff enthalten.

5

Enthält die Metallschicht einen zu großen Kohlenstoffgehalt durch ungenügende Zersetzung der Metallverbindungen in der Glimmentladung bzw. durch nicht ausreichende Desorption der nur teilweise zersetzten Ligandenverbindungen von den Substratoberflächen, so ist die Leitfähigkeit der abgeschiedenen Metallschichten relativ gering, und zudem ist deren katalytische Aktivität zum Starten einer stromlosen Metallabscheidung auf den Oberflächen nicht ausreichend, so daß leicht mit Oxiden verunreinigte Metallschichten stromlos gebildet werden oder die Abscheidung vollständig ausbleibt.

15

Für viele Anwendungszwecke ist eine Erhitzung der Substrate nicht erwünscht. Daher wurden Versuche unternommen, den Kohlenstoffgehalt der Metallschichten auf andere Weise zu senken. Beispielsweise wird in der vorgenannten Druckschrift von E. Feurer und H. Suhr vorgeschlagen, die abgeschiedenen Metallschichten nachträglich mit einem Sauerstoffplasma nachzubehandeln. Eine weitere Alternative besteht nach Versuchen dieser Autoren darin, das bei der Metallabscheidung üblicherweise als Trägergas verwendete Argon vollständig durch Sauerstoff zu ersetzen. Anstelle von Palladium wird dadurch Palladiumoxid abgeschieden, das durch eine nachfolgende Behandlung in einem Wasserstoffplasma wiederum zu metallischen Palladium reduziert werden kann. Diese Vorgehensweise ist jedoch sehr kompliziert und aufwendig. Außerdem zersetzen sich die metallorganischen Verbindungen bereits beim Hindurchleiten des Sauerstoffs durch das Vorratsgefäß,

20

25

das diese Verbindungen enthält, so daß nur ein geringer Teil die Glimmentladungszone erreicht.

5 Mit den Metallabscheidungsverfahren mittels eines Glimmentladungs-
verfahrens ist es zwar möglich, haftfeste Metallschichten auf Polyimid-
oberflächen zu erzeugen, wenn auf dieser Metallschicht weitere Me-
tallschichten aus stromlosen und elektrolytischen Metallisierungsbädern
abgeschieden werden. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß eine aus-
reichende Haftfestigkeit der abgeschiedenen Metallschichten auf der
10 Polyimidoberfläche dann nicht gegeben ist, wenn das beschichtete
Substrat nach der erforderlichen Temperungsbehandlung und vor oder
während des Testversuches zur Bestimmung der Haftfestigkeit mit
wäßrig-alkalischen Lösungen in Berührung kommt. Als wäßrig-alkali-
sche Lösungen kommen beispielsweise die Entwicklungs- und Strip-
15 Lösungen im Strukturierungsprozeß mit Photoresisten in Betracht, um
Leiterstrukturen aus den ganzflächig abgeschiedenen Metallschichten
zu bilden. Eine nachträgliche Temperungsbehandlung kann die durch
Kontakt mit der wäßrig-alkalischen Lösung verursachte Verringerung
der Haftfestigkeit nicht mehr rückgängig machen.

20

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die
Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und ein Verfahren zu
finden, mit dem es gelingt, sehr reine Metallschichten auf Polyimid-
25 oberflächen stromlos abzuscheiden, um insbesondere feinste Leiter-
zugstrukturen zu erzeugen, wobei die Haftfestigkeit der Metallschich-
ten auf den Oberflächen durch nach deren Abscheidung erfolgreichem
Kontakt mit wäßrig-alkalischen Lösungen nicht beeinträchtigt wird,
sowie ein Verfahren, mit dem zur Herstellung von elektrischen S-
30 chaltungsträgern mit Polyimidoberflächen auch feinste, auf den Polyi-

midoberflächen fest haftende Leiterzugstrukturen erzeugt werden können.

5 Das Problem wird gelöst durch die Ansprüche 1 und 11. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

10 Derartig die Haftfestigkeit erhaltende Metallschichten auf Substraten mit Polyimidoberflächen können in einem Verfahren mit folgenden wesentlichen Verfahrensschritten erzeugt werden:

- 15 a- Abscheiden einer ersten kohlenstoff- und sauerstoffarmen Metallschicht auf den Polyimidoberflächen durch Zersetzen flüchtiger Metallverbindungen mittels eines Glimmentladungsverfahrens in Gegenwart einer Gasmischung, enthaltend inerte Gase und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltende Verbindungen,
- 20 b- stromloses Abscheiden einer zweiten Metallschicht auf der ersten Metallschicht aus einem sauer oder neutral eingestellten Metallisierungsbad.

25 Die mittels Glimmentladung abgeschiedene erste Metallschicht besitzt ungewöhnliche Eigenschaften: Bei Einstellung entsprechender Abscheidungsparameter ist sie glatt und hochglänzend. Durch Reiben an der Oberfläche dieser Schichten kann jedoch ein Teil des Metallfilmes leicht entfernt werden. Dieser Anteil der Schicht weist eine geringere Haftfestigkeit zu dem Substratmaterial auf. Mittels hochaufgelöster Elektronenmikroskopie (Rasterelektronenmikroskopie, Transmissions-
30 elektronenmikroskopie) konnte festgestellt werden, daß die abgeschiedene Schicht ein relativ kompaktes Gefüge von kugelförmigen Partikeln auf-

weist, die offensichtlich auch untereinander nur geringe Bindungskräfte besitzen.

5 Durch Abscheiden der ersten Metallschicht in einer die Sauerstoff enthaltenden Verbindungen enthaltenden Gasatmosphäre und Abscheiden der zweiten Metallschicht aus einer sauren oder neutralen stromlosen Metallisierungslösung kann dieser obere lockere Anteil der ersten Metallschicht verfestigt werden. Dadurch wird ein Haftverbund zwischen den Metallschichten und der Polyimidoberfläche geschaffen, der auch
10 beim Kontakt mit wäßrig-alkalischen Lösungen nicht mehr beeinträchtigt wird. Darüber hinaus nimmt das so metallisierte Polyimid bei der chemischen Abscheidung deutlich weniger Feuchtigkeit auf als bei den bekannten Verfahren, so daß nach der Behandlung auch weniger Hydroxylionen im Material zurückbleiben, die insbesondere bei ther-
15 mischer Belastung des Substrats den Haftverbund durch Hydrolyse schwächen könnten.

Bei der Herstellung feinsten Leiterzüge werden besondere Anforderungen an die Haftfestigkeit der Leiterzüge auf der Laminatoberfläche gestellt. Dies liegt daran, daß die Haftung zur Laminatoberfläche nur über
20 eine äußerst geringe Auflagefläche der Leiterzüge erreicht werden kann. Daher muß die Haftfestigkeit in diesem Fall unter verschiedenen Betriebsbedingungen außerordentlich hoch sein. Die Behandlung mit korrosiven Lösungen oder gasförmigen Stoffen, die diesen Verbund
25 von der Seite her angreifen, kann beispielsweise sehr leicht dazu führen, daß sich die unterseitigen Ränder der Leiterzüge keilförmig von der Laminatoberfläche abheben. Im Gegensatz zu breiten Leiterzügen wirken sich derartige keilförmige Delaminationen auf die Haftfestigkeit feiner Leiterzüge daher insgesamt stärker aus als auf die breiter Leiter-
30 züge.

Durch Bilden der ersten Metallschicht mittels eines Glimmentladungs-
verfahrens in Gegenwart von Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden
Verbindungen können katalytisch hochaktive Metallschichten erhalten
5 werden, so daß darauf sehr reine Metallschichten stromlos abgeschie-
den werden können. Als Sauerstoff enthaltende Verbindung wird vor-
zugsweise Sauerstoff (O_2) eingesetzt. Anstelle von Sauerstoff können
jedoch auch Stickoxide (N_2O/NO_x) verwendet werden, die in der Glim-
mentladung zumindest intermediär atomaren Sauerstoff sowie das iner-
10 te Gas Stickstoff bilden.

Die oxidierende Gasmischung enthält neben den flüchtigen Metallver-
bindungen und den Sauerstoff enthaltenden Verbindungen inerte Gase,
beispielsweise Stickstoff oder Edelgase. Als Edelgas wird aus Kosten-
15 gründen üblicherweise Argon verwendet.

Durch das Oxidationsvermögen der Sauerstoff enthaltenden Verbindun-
gen in der Gasmischung zur Metallabscheidung werden die Substrat-
oberflächen nach einer eventuellen Reinigung und Funktionalisierung
20 der Oberflächen auch während der Metallabscheidung weiter gereinigt,
hier vorzugsweise von den durch die Glimmentladung entstehenden
organischen Bruchstücken der metallorganischen Verbindungen, so daß
eine erhöhte Haftfestigkeit der Metallschichten ermöglicht wird. Durch
Verwendung einer Gasmischung, die zusätzlich inerte Trägergase ent-
25 hält, kann ferner auch die Bildung von Metalloxidschichten weitgehend
verhindert werden, deren elektrische Leitfähigkeit und katalytische Ak-
tivität für die stromlose Metallabscheidung nicht ausreichend hoch
wäre. Ferner wird auch verhindert, daß sich die metallorganischen Ver-
bindungen bereits vor dem Einleiten in die Glimmentladungszone zer-
30 setzen, da als Trägergase für die Verbindungen nicht reiner Sauerstoff,

sondern ein Gasgemisch mit den inerten Gasen verwendet wird, das über die meist flüssigen Metallverbindungen geleitet wird.

5 In einer besonders gut geeigneten Gas Mischung zur Bildung weitgehend kohlenstoff- und sauerstofffreier Metallschichten wird das Verhältnis des Partialdruckes der Sauerstoff enthaltenden Verbindungen zu dem der inerten Gase in der Gas Mischung auf einen Wert zwischen 2:1 und 1:8, vorzugsweise zwischen 1:3 und 1:4, eingestellt. Unter der Annahme, daß die Liganden in den metallorganischen Verbindungen
10 durch Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden, wird bei Einstellung eines Partialdruckverhältnisses von 1:3 bis 1:4 ein unter dem theoretischen (stöchiometrischen) Verbrauch von Sauerstoff liegender Wert festgestellt. Beispielsweise werden bei Einstellung des Verhältnisses von 1:3 bei der Verdampfung von π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Palladium-(II) bei 45 °C etwa 15 % bis 75 % der stöchiometrischen Sauerstoffmenge für die vollständige Oxidation der Liganden in der Verbindung verbraucht. Überraschenderweise werden trotz des relativ hohen Sauerstoffgehaltes der Gas Mischung sauerstoffarme Metallschichten erzeugt. Dies ist auf die erwähnte Oxidation der Liganden
15 und den Sauerstoffverbrauch dieser Reaktion zurückzuführen.

20 Der Gesamtdruck der Gas Mischung im Reaktionsgefäß, in dem die Zersetzung der Metallverbindungen stattfindet, liegt vorzugsweise zwischen 1 Pa und 50 Pa.

25 Als flüchtige Metallverbindungen werden die nach dem Stand der Technik bekannten Verbindungen, beispielsweise Palladium-, Kupfer-, Gold- oder Platinverbindungen oder deren Mischungen, eingesetzt. Andere Metallverbindungen sind ebenfalls grundsätzlich einsetzbar, sofern die gebildete Metallschicht katalytisch für die nachfolgende strom-
30

lose Metallisierung ist. Als besonders gut geeignete Verbindungen haben sich Dimethyl- π -cyclopentadienyl-Platin, Dimethyl-Gold-acetylacetonat und insbesondere π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Palladium-(II) erwiesen. Die in den eingangs genannten Druckschriften angegebenen Abscheidungsbedingungen sind auf die Erzeugung der Metallschichten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entsprechend übertragbar.

Palladium hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, da es durch Ätzen leicht entfernt und darauf problemlos eine weitere Metallschicht aus einem Kupferbad stromlos abgeschieden werden kann. Werden andere Metalle als Palladium, die nicht katalytisch aktiv sind, zur Abscheidung der ersten Metallschicht verwendet, so wird das Substrat vor der stromlosen Metallisierung in eine Aktivierungslösung, beispielsweise eine Palladiumchloridlösung, getaucht.

Durch Erzeugung einer dünnen Schicht von Palladium entstehen für die nachfolgende stromlose Metallabscheidung katalytisch wirkende Metallschichten, so daß eine weitere Aktivierung dieser Metallschichten, beispielsweise mit edelmetallhaltigen Lösungen, nicht erforderlich ist. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden kohlenstoff- und sauerstoffarme Metallschichten mit dem Glimmentladungsverfahren in einem Verfahrensschritt gebildet. Eine weitere Behandlung, beispielsweise in einer Glimmentladung in Gegenwart reduzierender Gase, wie Wasserstoff, ist nicht erforderlich.

Es werden vorzugsweise 0,01 μm bis 0,1 μm dicke Schichten abgeschieden. Bei Bildung dünnerer Schichten wird der chemische Angriff der chemischen Lösungen nachfolgender Behandlungsschritte auf die Polyimidoberflächen verstärkt, so daß keine ausreichende Haftung mehr erreicht werden kann. Die Abscheidung zu dicker Metallschichten

bringt keinerlei Vorteile. Neben langen Prozeßzeiten und hohen Kosten-
können bei der Bildung insbesondere feinsten Leiterzugstrukturen Pro-
bleme entstehen. Außerdem sind insbesondere dickere Palladium-
schichten schwierig ätzbar.

5

Können bei der Metallabscheidung mittels Glimmentladung Metall-
schichten mit ausreichend hoher elektrischer Leitfähigkeit zur direkten
nachfolgenden elektrolytischen Metallisierung gebildet werden, so ist
es auch möglich, andere Metallverbindungen zur Abscheidung der er-
sten Metallschicht zu verwenden, beispielsweise Molybdänverbindun-
gen.

10

Für die stromlose Metallisierung haben sich Metallisierungsbäder mit
einem pH-Wert zwischen 2 und 8, vorzugsweise zwischen 2 und 7, als
am günstigsten erwiesen. Es kommen insbesondere Nickel-, Kupfer-,
Kobalt-, Palladium- oder Legierungsbäder dieser Metalle in Betracht.

15

Besonders geeignet sind eine Nickel/Bor-Legierungsschicht als zweite
Metallschicht, da diese zur Erzeugung der Metallstrukturen aus der
ganzflächigen Metallschicht leicht geätzt werden kann.

20

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden als zweite Me-
tallschicht eine sehr dünne Palladiumschicht oder eine Nickel/Phos-
phor-Legierungsschicht mit einem Phosphorgehalt zwischen 3 und 5
Gew.-% Phosphor stromlos abgeschieden.

25

Zur Herstellung hochverdichteter elektrischer Schaltungsträger mit sehr
feinen Leiterzugstrukturen müssen in dem meist als Laminat ausgebil-
deten nichtleitenden Substrat mit Polyimidoberflächen zunächst feinste

Löcher gebildet werden. Hierzu wird vorzugsweise ein Verfahren mit den folgenden wesentlichen Verfahrensschritten eingesetzt:

- 5 a- Aufbringen einer Metallschicht auf mindestens eine Subtratoberfläche, beispielsweise durch Abscheiden einer Metallschicht zum Beispiel aus Aluminium als temporäre Ätzmaske , zum Beispiel durch Aufdampfen,
- b- Strukturieren der Metallschicht mit einer Photomaskentechnik mittels folgender Verfahrensschritte:
 - 10 ba- Belegen der Metallschicht mit einer Photomaske, vorzugsweise mit einem flüssigen Positiv-Photoresist,
 - bb- Belichten und Entwickeln der Photomaske, wobei die Photomaske beim Entwickeln in den Bereichen entfernt wird, in denen Löcher im Substrat vorgesehen sind,
 - 15 bc- Ätzen der Löcher in der Metallschicht
- c- Ätzen der Löcher im Substrat und
- d- Entfernen der Metallschicht.
- 20 Vor dem Verfahrensschritt c) oder zwischen den Verfahrensschritten c) und d) wird die Photomaskenschicht von dem Substrat wieder entfernt.
- 25 Es hat sich erwiesen, daß bei der Verwendung von dünnen Aluminiumschichten als Plasmaätzmaske das Ätzen der Löcher in der Metallschicht während der Entwicklung des Photoresistes simultan erfolgen kann. Der Einsatz dünn aufgetragener Flüssigresiste ermöglicht das simultane Strippen dieses Resistes während des Plasmaätzens als weitere Prozeßvereinfachung.

Anschließend werden auf den Substratoberflächen Leiterzüge, vorzugsweise mit Leiterzugbreiten und -abständen unter 100 μm , und auf den Lochwänden Metallflächen nach dem folgenden Verfahrensschema gebildet:

5

e- Vorbehandeln der Oberflächen und Lochwände mittels eines Glimmentladungsverfahrens mit einer oxidierenden Gas-
mischung, enthaltend eine Sauerstoff enthaltende Verbindung
und gegebenenfalls inerte Gase,

10

f- Abscheiden einer ersten Metallschicht durch Zersetzen flüchtiger Metallverbindungen mittels eines Glimmentladungsverfahrens in Gegenwart einer Gasmischung, enthaltend inerte Gase und Sauerstoff enthaltende Verbindungen, einer zweiten Metallschicht mittels stromloser Metallabscheidung aus einer sauren oder neutralen Metallisierungs-
lösung sowie gegebenenfalls weiterer stromlos und/oder elektrolytisch abgeschiedener Metallschichten,

15

g- Strukturieren einzelner Metallschichten mittels einer Photomaskentechnik, vorzugsweise unter Verwendung einer positiven Photolackschicht.

20

Nachfolgend werden exemplarische Ausführungsformen der Erfindung beschrieben:

25

Als Polyimidsubstrate kommen verschiedene Materialien in Betracht: Neben Polyimidfolien als solchen können diese auch, verpreßt mit anderen Trägermaterialien, wie beispielsweise FR4-Material (Epoxidharz/Glasfaser) und Kupferfolien, in einem Schichtlaminat verwendet werden. Ferner können plattenförmige Polyimidsubstrate ebenso wie

30

Spin-Coating-Schichten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren metal-

lisiert werden. Unter Polyimid ist hierbei auch solches Material zu verstehen, das aus gelöstem und/oder nachgehärtetem Polyimid erzeugt wird. Darüber hinaus können Polyimide mit unterschiedlicher chemischer Struktur eingesetzt werden. Bei KAPTON H, Warenzeichen der Firma DuPont de Nemours, Inc., Wilmington, Del., USA, handelt es sich beispielsweise um ein Kondensationspolymerisationsprodukt von Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) mit Diaminodiphenylether (DDE). UPILEX, Warenzeichen der Fa. UBE Industries, Tokio, Japan ist dagegen aus einem Kondensationsprodukt aus 3,4,3',4'-Biphenyl-tetracarbonsäuredianhydrid (BPDA) mit DDE (UPILEX-R) oder mit p-Phenylen-diamin (PPD) (UPILEX-S) hergestellt.

Vor der Abscheidung der ersten Metallschicht mittels Glimmentladung werden gegebenenfalls Löcher in das Polyimidsubstrat gestanzt, gebohrt oder vorzugsweise geätzt.

Die Metallschicht, die zur Herstellung der Ätzmaske (Lochmaske) für die Erzeugung der Löcher auf die Polyimidoberflächen aufgebracht wird, wird nur temporär auf die Oberflächen aufgebracht, d.h. vor dem Erzeugen der Leiterzüge wird sie wieder vom Polyimid entfernt und dient nicht als Grund-Metallschicht für die Bildung der Leiterzüge. Es können die auch für die Leiterzugerzeugung geeigneten Metalle abgeschieden werden. Da die Ätzmaske von dem gelochten Substrat wieder entfernt wird und zur Bildung der Leiterzüge eine neue Metallschicht abgeschieden wird, kann sich eine mögliche Beeinträchtigung des Verbundes zwischen der Ätzmaske und der Substratoberfläche beim Ätzen der Löcher nicht nachteilig auf die Haftfestigkeit der später erzeugten Leiterzüge auswirken.

Die zur Erzeugung der Löcher gebildeten Lochmasken auf den Substratoberflächen werden auf photochemischem Wege mit Photomasken erzeugt. Durch bevorzugte Verwendung eines positiven Photolackes als Photomaske werden eine wesentlich höhere optische Auflösung und damit feinere Strukturen erreicht, da mit einem Photolack dünnere Schichten herstellbar sind (5 - 10 μm Dicke) als beispielsweise mit Trockenfilmen (30 - 50 μm Dicke der Photoresistschichten), so daß das beim Belichten in die Schicht einfallende Licht weniger gestreut wird. Wegen der geringeren Dicke der Photolackschicht haftet diese auch besser auf der Unterlage. Durch Anwendung positiver Resiste kann ferner eine positive Bildvorlage bei der Belichtung der Resistschicht verwendet werden, so daß sich Belichtungsfehler weniger stark auswirken. Es können auch elektrophoretisch abscheidbare Resiste verwendet werden.

15

Die Löcher im Substrat werden danach in einem Trockenätz-Verfahren gebildet. Das Glimmentladungsverfahren hat sich als besonders günstig erwiesen. Hierzu wird das Substrat mit den darauf befindlichen Lochmasken in einer geeigneten Vorrichtung mit einem Gas, beispielsweise Sauerstoff, bevorzugt mit einer Mischung aus Sauerstoff und Tetraflourmethan (CF_4), behandelt.

20

Durch Optimierung der Behandlungsparameter, beispielsweise der Gaszusammensetzung und des Gasdruckes sowie der Glimmentladungsleistung, Behandlungstemperatur und -zeit, entstehen ausreichend steile Lochwände ohne rückgeätzte Hinterschneidungen unter der Lochmaske, so daß sehr feine Löcher auch in dickeren Substraten gebildet werden können.

25

Nach der Bildung der Löcher wird die metallische Ätzmaske wieder entfernt. Danach wird das perforierte Substrat gereinigt, beispielsweise mit einer Netzmittel enthaltenden wäßrigen Lösung.

- 5 Anschließend können die zu beschichtenden Oberflächen mittels eines Glimmentladungsverfahrens vorbehandelt werden. Beispielsweise werden die Oberflächen angeätzt, gereinigt und/oder mit reaktiven Gruppen funktionalisiert, indem die Gase mit den chemischen Gruppen an der Polyimidoberfläche reagieren.

10

Für die Vorbehandlung wird das Substrat in einen normalen Plasmareaktor, beispielsweise in einen Parallelplattenreaktor eingebracht, der als Rohr- oder Tunnelreaktor ausgebildet ist. Die Glimmentladung zur Vorbehandlung kann sowohl mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom
15 (Hochfrequenz im kHz- oder MHz-Bereich) erzeugt werden. Vorzugsweise werden die Oberflächen in Sauerstoff, einer Sauerstoff enthaltenden Verbindung, wie einem Stickoxid (N_2O/NO_x), einem Sauerstoff/Argon- oder Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch angeätzt.

- 20 Die erste Metallschicht, die auch katalytisch aktiv und haftungsvermittelnd wirkt, wird auf die derart vorbehandelten Oberflächen durch Zersetzen flüchtiger Metallverbindungen aufgebracht. Hierzu wird ein inertes Trägergas durch einen Vorratsbehälter, der die metallorganische Verbindung enthält, hindurchgeleitet. Das inerte Gas enthält zusätzlich
25 Sauerstoff enthaltende Verbindungen, vorzugsweise Sauerstoff (O_2) oder Stickoxide (N_2O/NO_x). Wird dem Trägergas zum Überführen durch des Dampfes der Metallverbindung aus dem Vorratsbehälter die Sauerstoff enthaltende Verbindung nicht zugemischt, so wird diese in den Plasmareaktor separat eingeleitet und gelangt auf diese Weise in die
30 Glimmentladungszone. Weiterhin kann der Strom der oxidierenden Trä-

gergasmischung in zwei Teilströme aufgeteilt werden, die zum einen den Vorratsbehälter durchströmen und zum anderen direkt in den Plasmareaktor gelangen. Eine direkte Einleitung des Dampfes der metallorganischen Verbindung in den Plasmareaktor ohne Trägergas ist auch
5 möglich. Die oxidierend^e Gasmischung wird dann direkt in den Plasmareaktor geleitet.

Der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt der mittels Glimmentladung abgeschiedenen Metallschichten kann beispielsweise mittels ESCA
10 (Electron Spectroscopy for Chemical Application) ermittelt werden. Hierzu wird das beschichtete Substrat in eine Ultrahochvakuumkammer eingebracht und mit Röntgenstrahlen (Al-K_α- oder Mg-K_α-Linie) belichtet. Die obersten Atomlagen der Metallschicht werden durch die energiereiche Strahlung angeregt und ionisiert, so daß Elektronen aus dem
15 Material austreten. Deren Energie wird gemessen, so daß eine elementspezifische quantitative Analyse der Zusammensetzung der Metallschicht möglich ist.

Palladium hat sich zur Beschichtung als besonders vorteilhaft herausgestellt. Hierbei entstehen für die nachfolgende stromlose Metallabscheidung katalytisch wirkende Metallschichten, so daß eine weitere Aktivierung dieser Metallschichten, beispielsweise mit edelmetallhaltigen Lösungen, meist nicht erforderlich ist.

25 Die Bedingungen für die Metallisierung entsprechen im wesentlichen denen bei der Vorbehandlung mittels Glimmentladung. Der Druck in der Behandlungskammer beträgt im allgemeinen 1 Pa bis 50 Pa. Meist wird eine nahe bei Raumtemperatur oder wenig darüber liegende Temperatur am Substrat durch Variation der elektrischen Leistung der Glimmentladung
30 eingestellt. Auch eine Erwärmung des Substratträgers ist vorteilhaft.

Auf diese Grundmetallschicht kann die zweite Metallschicht, beispielsweise eine Palladium-, eine Nickel/Bor-Legierungs- oder Nickel/Phosphor-Legierungsschicht, durch stromlose Metallisierung aus einem sauren oder neutralen Bad aufgebracht werden. Es kommen jedoch auch
5 die Metalle Gold und Kobalt oder deren Legierungen sowie reines Nickel oder Legierungen des Kobalts in Betracht. Zum volladditiven Metall-
aufbau wird bevorzugt Palladium stromlos abgeschieden, da die Metall-
qualität der derzeit bekannten schwach sauren chemisch reduktiven
Kupferbäder nicht für alle technischen Anforderungen ausreicht.

Nickel

10

Wird Palladium zur Erzeugung der Leiterzüge nach einer anderen Ver-
fahrensweise als der Additiv-Technik, wie beispielsweise dem
Semiadditiv-Verfahren, als zweite Metallschicht aufgebracht, muß dar-
auf geachtet werden, daß diese Palladiumschicht nur in geringer
15 Schichtdicke abgeschieden wird. Dies ist erforderlich, da Palladium
schwieriger ätzbar ist als beispielsweise eine Nickel/Bor-Legierungs-
schicht und daher nur dann einfach von den Oberflächen entfernt wer-
den kann, wenn das Ätzmittel die Schicht durch Poren durchdringen
und die Palladiumschicht von unten her abheben kann.

20

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die folgenden wäßrigen
stromlosen Metallisierungsbäder bevorzugt eingesetzt:

1. Stromloses Nickelbad mit Hypophosphit als Reduktionsmittel zur
25 Erzeugung von Nickel/Phosphor-Schichten:

	Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)	25-30 g/l
	Natriumhypophosphit	30 g/l
	Citronensäure	2 g/l
30	Essigsäure	5 g/l

Aminoessigsäure	10 g/l
Blei als Bleiacetat	2 mg/l
pH-Wert	6,2
Temperatur	80-84 °C

5

Die Nickel/Phosphor-Schicht enthält etwa 4 Gew.-% Phosphor.

Anstelle von Nickelsalzen können auch Kobaltsalze zur Abscheidung von Kobalt/Phosphor-Legierungsschichten oder eine Mischung von Nickel- mit Kobaltsalzen zur Abscheidung von Nickel/Kobalt/Phosphor-Schichten verwendet werden.

10

2. Stromlose Nickelbäder mit Dimethylaminoboran als Reduktionsmittel zur Erzeugung von Nickel/Bor-Schichten:

15

2a.	Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)	25 g/l
	Dimethylaminoboran	4 g/l
	Natriumsuccinat	25 g/l
	Natriumsulfat	15 g/l
20	pH-Wert	5,0
	Temperatur	60 °C

2b.	Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)	40 g/l
	Dimethylaminoboran	1-6 g/l
25	Natriumcitrat	20 g/l
	Milchsäure (85 Gew.-%ig)	10 g/l
	pH-Wert	7,0
	Temperatur	40 °C

30

2c.	Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)	50 g/l
-----	-------------------------------------------------------------	--------

5	Dimethylaminoboran	2,5 g/l
	Natriumcitrat	25 g/l
	Milchsäure (85 Gew.-%ig)	25 g/l
	Thiodiglykolsäure	1,5 mg/l
	pH-Wert	6-7
	Temperatur	40 °C

Es können auch Bäder mit Nickelchlorid oder Nickelacetat anstelle von Nickelsulfat verwendet werden. Als Reduktionsmittel ist auch Diethylaminoboran anstelle von Dimethylaminoboran geeignet.

3. Stromlose Palladiumbäder mit Ameisensäure bzw. deren Derivaten als Reduktionsmittel:

15	3a.	Palladiumacetat	0,05 Mol/l
		Ethylendiamin	0,1 Mol/l
		Natriumformiat	0,2 Mol/l
		Bernsteinsäure	0,15 Mol/l
		pH-Wert (Einstellung mit Ameisensäure)	5,5
20		Temperatur	67 °C
25	3b.	Palladiumdichlorid	0,5 Mol/l
		2-Diethylaminoethylamin	0,6 Mol/l
		Methansäureethylester	0,3 Mol/l
		Kaliumdihydrogenphosphat	0,2 Mol/l
		pH-Wert (Einstellung mit Ameisensäure)	6,0
		Temperatur	70 °C
30	3c.	Palladiumacetat	0,05 Mol/l
		1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan	0,1 Mol/l

23

Natriumformiat	0,3 Mol/l
Bernsteinsäure	0,1 Mol/l
pH-Wert (Einstellung mit Ameisensäure)	5,9
Temperatur	59 °C

5

4. Stromloses Kupferbad mit Hypophosphit als Reduktionsmittel:

4a. Kupferchlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) 0,06 Mol/l

N-(Hydroxyethyl)-ethylendiamintriacetat

10

Trinatriumsalz 0,074 Mol/l

Natriumdihydrogenhypophosphit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

0,34 Mol/l

pH-Wert

6

Temperatur

65 °C

15

4b. Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) 0,04 Mol/l

N-(Hydroxyethyl)-ethylendiamintriacetat

Trinatriumsalz 0,05 Mol/l

Natriumdihydrogenhypophosphit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

20

0,34 Mol/l

pH-Wert

3

Temperatur

68 °C

25

Außer den genannten Bädern können auch weitere Badtypen oder Bäder zur Abscheidung anderer Metalle verwendet werden, wenn diese sauer oder neutral sind, d.h. einen pH-Wert unterhalb von etwa 8, vorzugsweise zwischen 2 und 7, aufweisen.

Die stromlosen Metallisierungsbäder sollten eine möglichst geringe Temperatur und/oder eine möglichst hohe Abscheidungsgeschwindigkeit aufweisen, da dadurch die Haftfestigkeit der Metallschichten weiter erhöht werden kann.

5

Auf die zweite Metallschicht können weitere Metallschichten aus stromlosen oder elektrolytischen Metallisierungsbädern niedergeschlagen werden. Wenn die zweite Metallschicht bereits eine ausreichende Schichtdicke aufweist, so daß sie porenfrei ist, können die darauf abgeschiedenen Metallschichten auch mit alkalischen Metallisierungsbädern erzeugt werden. Hierzu kommen grundsätzlich alle abscheidbaren Metalle in Frage. Es werden die üblichen stromlosen und elektrolytischen Bäder eingesetzt.

10

15

Die Substrate werden mit den wäßrigen Behandlungsbädern, beispielsweise beim stromlosen oder elektrolytischen Metallisieren, durch Eintauchen in die Behandlungslösungen, aber auch in sogenannten horizontalen Behandlungsanlagen, in denen die Behandlungslösungen durch Schwallen an die Substrate herangebracht werden, in Kontakt gebracht.

20

In den nachfolgenden Beispielen ist die Erfindung erläutert:

25

In allen Beispielen wurden die folgenden Bedingungen eingehalten: Reaktortyp: Parallelplattenreaktor, Hochfrequenzspannung an der Substratelektrode, Frequenz: 13,56 MHz, Substrattemperatur: 35 °C :

30

Beispiel 1 (Abscheidung von Palladium auf Kapton H- Folie):

1. Vorbehandeln mittels Glimmentladung:

Gas: Sauerstoff

Druck: 25 Pa,

Gasfluß: 100 Standard-cm³/min,5 Leistungsdichte: 0,8W/cm²

Behandlungszeit: 90 Sekunden,

2. Pd-Abscheiden mittels Glimmentladung:

Metallorganische Verbindung: π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Palladium-(II),10 Gas: Ar/O₂ in einer Mischung 3:1 (Volumenverhältnis),

Druck: 10 Pa,

Gasfluß: 25 Standard-cm³/min,Leistungsdichte: 0,5W/cm²

Verdampfer Temperatur: 45 °C.

15

Es wurden 300 mg (Δ 1,4 mMol) der metallorganischen Verbindung verdampft und in den Reaktor überführt. Hierzu wurden insgesamt 60 Standard-cm³ Sauerstoff in der Argon/Sauerstoff-Mischung verbraucht. In einem weiteren Versuch wurden 240 Standard-cm³ Sauerstoff verbraucht. In beiden Fällen wurden weitgehend kohlenstofffreie Palladiumschichten erhalten. Unter der Annahme, daß die Liganden der metallorganischen Verbindung durch Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden, würden im vorliegenden Fall 330 Standard-cm³ Sauerstoff erforderlich sein.

25

Zur Erzeugung der Leiterzüge können unterschiedliche Verfahrensalternativen zur Anwendung kommen:

30 Beispiel 2 ("Lift-Off"-Verfahren):

1. Beschichten einer perforierten KAPTON E-Folie mit flüssigem Photoresist, belichten, entwickeln in 1 Gew.-%iger Na_2CO_3 -Lösung,
2. Vorbehandeln mittels Glimmentladung:
 - 5 Gas: Sauerstoff
 - Druck: 25 Pa,
 - Gasfluß: 100 Standard- cm^3/min ,
 - Leistungsdichte: 0,8W/ cm^2
 - Behandlungszeit: 90 Sekunden,
- 10 3. Pd-Abscheiden mittels Glimmentladung:
 - Metallorganische Verbindung: π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Palladium-(II),
 - Gas: Ar/O_2 oder N_2/O_2 , jeweils in einer Mischung 3:1,
 - Druck: 10 Pa,
 - 15 Gasfluß: 25 Standard- cm^3/min ,
 - Leistungsdichte: 0,5W/ cm^2
 - Verdampfer Temperatur: 45 °C,
 - Behandlungszeit: 10-15 Minuten,
- 20 4. Gegebenenfalls stromlos Palladium in einem Bad mit Ameisensäure als Reduktionsmittel abscheiden:
 - Temperatur: 70 °C,
 - pH-Wert: 6,0 ,
 - Behandlungszeit: 5-8 Minuten,
5. Photomaske in Aceton entfernen,
- 25 6. Leiterbahnaufbau mit stromloser Palladiumabscheidung wie Verfahrensschritt 4. bis zur gewünschten Schichtdicke.

Der Vorteil dieser Verfahrensweise besteht darin, daß an den Stellen, an denen keine Leiterzüge gebildet werden, lediglich das zur Erzeugung der Lochmaske verwendete Metall aufgebracht und später wieder ent-

30

fernt wird. Es wird an diesen Stellen jedoch keine für die Leiterzeugung verwendete Metallschicht durch Zersetzen der flüchtigen Metallverbindungen in der Glimmentladung abgeschieden. Daher können sich an diesen Stellen keine Metallkontaminationen an der Substratoberfläche bilden, so daß der Isolationswiderstand zwischen den Leiterzügen besonders hoch ist.

Die Grund-Metallschichten auf den Photomasken-Bereichen werden so dünn gewählt, beispielsweise etwa $0,1 \mu\text{m}$, daß deren Entfernung zusammen mit den darunter liegenden Photomasken leicht gelingt, d.h. ohne daß einzelne Stellen der Polymerfilme auf den Substratoberflächen zurückbleiben. Zur Entfernung der Polymerfilme werden übliche chemische Lösungen verwendet.

15

Beispiel 3 (Volladditiv-Technik):

1. Vorbehandeln einer perforierten UPILEX S-Folie in der Glimmentladung:

20

Gas: Sauerstoff

Druck: 25 Pa,

Gasfluß: 100 Standard-cm³/min,

Leistungsdichte: 0,8W/cm²

Behandlungszeit: 90 Sekunden,

25

2. Pd-Abscheiden in der Glimmentladung:

Metallorganische Verbindung: π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Palladium-(II),

Gas: Ar/O₂ oder N₂/O₂, jeweils in einer Mischung 3:1,

Druck: 10 Pa,

30

Gasfluß: 25 Standard-cm³/min,

Leistungsdichte: $0,5\text{W}/\text{cm}^2$

Verdampfer Temperatur: $45\text{ }^\circ\text{C}$,

Behandlungszeit: 10-15 Minuten,

- 5 3. Beschichten der Folie mit Trockenfilmresist, belichten, entwickeln in 1 Gew.-%iger Na_2CO_3 -Lösung,
4. Im Resistkanal volladditiv stromlos Palladium in einem Bad mit Ameisensäure als Reduktionsmittel abscheiden:

Temperatur: $70\text{ }^\circ\text{C}$,

pH-Wert: 6,0 ,

10 Behandlungszeit je nach gewünschter Schichtdicke,

5. Trockenfilmresist in Aceton entfernen,
6. Palladium-Differenzätzen mit verdünnter HNO_3/HCl -Lösung.

15 Falls die Grund-Metallschicht bereits eine ausreichende Leitfähigkeit aufweist, kann die zweite Metallschicht in den Resistkanälen auf elektrolytischem Wege aufgebracht werden.

Beispiel 4 (Subtraktiv-Technik/Panel-Plating):

20

1. Vorbehandeln einer perforierten KAPTON H-Folie mittels Glimmentladung:

Gas: Sauerstoff

Druck: 25 Pa,

25 Gasfluß: $100\text{ Standard-cm}^3/\text{min}$,

Leistungsdichte: $0,8\text{W}/\text{cm}^2$

Behandlungszeit: 90 Sekunden,

2. Pd-Abscheiden mittels Glimmentladung:

Metallorganische Verbindung: π -Allyl- π -cyclopentadienyl-

30 Palladium-(II),

- Gas: Ar/O₂ oder N₂/O₂, jeweils in einer Mischung 3:1,
Druck: 10 Pa,
Gasfluß: 25 Standard-cm³/min,
Leistungsdichte: 0,5 W/cm²
5 Verdampfertemperatur: 45 °C,
Behandlungszeit: 10-15 Minuten,
3. Nickel/Bor aus einem schwach sauren Bad stromlos abscheiden
mit Dimethylaminoboran als Reduktionsmittel:
Temperatur: 40 °C,
10 Behandlungszeit: 2 Minuten,
4. Elektrolytisch Kupfer in einem schwefelsauren Kupferbad ab-
scheiden:
Cupracid BL (Fa. Atotech Deutschland GmbH, Berlin, DE)
Stromdichte: 2 A/dm²,
15 Schichtdicke: 25 µm,
5. Beschichten der Folie mit Trockenfilmresist, belichten, ent-
wickeln in 1 Gew.-%iger Na₂CO₃-Lösung,
6. Abätzen der Kupfer- und der Nickel/Bor-Schicht:
Ätzlösung: CuCl₂/HCl mit 120 g/l Cu ges., 1,5 Gew.-%
20 HCl, NaCl gesättigt, 40°C,
7. Abätzen der Palladiumschicht:
Ätzlösung: 1 Teil HNO₃,konz.; 3 Teile HCl,konz.; 4 Teile
Wasser
Raumtemperatur,
25 Behandlungszeit: 15 Sekunden,
8. Trockenfilmresist in Aceton entfernen.

Beispiel 5 (Semiadditiv-Technik/Pattern-Plating mit Nickel/Bor- oder
30 Kupferschicht als zweiter Metallschicht):

1. Vorbehandeln einer perforierten Polyimid-Platte mittels Glimmentladung:
Gas: Sauerstoff
Druck: 25 Pa,
5 Gasfluß: 100 Standard-cm³/min,
Leistungsdichte: 0,8W/cm²,
Behandlungszeit: 90 Sekunden,
2. Pd-Abscheiden mittels Glimmentladung:
Metallorganische Verbindung: π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Palladium-(II),
10 Gas: Ar/O₂ oder N₂/O₂, jeweils in einer Mischung 3:1,
Druck: 10 Pa,
Gasfluß: 25 Standard-cm³/min,
Leistungsdichte: 0,5W/cm²
15 Verdampfertemperatur: 45 °C,
Behandlungszeit: 10-15 Minuten,
3. Stromlos Nickel/Bor aus einem Bad mit Dimethylaminoboran als Reduktionsmittel abscheiden:
Temperatur: 40 °C,
20 Behandlungszeit: 2 Minuten,
alternativ: Kupfer aus einem schwach sauren oder neutralen stromlosen Kupferbad mit Hypophosphit als Reduktionsmittel abscheiden,
4. Beschichten der Folie mit Trockenfilmresist, belichten, entwickeln in 1 Gew.-%iger Na₂CO₃-Lösung,
25
5. Leiterbahnaufbau mittels elektrolytischer Kupferabscheidung (Schichtdicke: 25 μ m),
6. Metallresistschicht abscheiden (beispielsweise Zinn),
7. Abätzen der Kupfer- bzw. der Nickel/Bor-Schicht:

Ätzlösung: CuCl_2/HCl mit 120 g/l Cu ges., 1,5 Gew.-%
HCl, NaCl gesättigt, 40°C,

8. Abätzen der Palladiumschicht:

Ätzlösung: 1 Teil HNO_3 , konz.; 3 Teile HCl, konz.; 4 Teile
Wasser

Raumtemperatur,

Behandlungszeit: 15 Sekunden,

9. Trockenfilmresist in Aceton entfernen.

10 Werden anstelle der oxidierenden Gasmischung in den vorstehenden
Beispielen in den Verfahrensschritten 2. jeweils nur inerte Gasmischun-
gen ohne Sauerstoff verwendet, beispielsweise reiner Stickstoff oder
reines Argon, so entstehen kohlenstoffhaltige Palladiumschichten bei
der Abscheidung mittels Glimmentladung, jedoch in geringerer Aus-
15 beute, bezogen auf die eingesetzte metallorganische Verbindung. Dar-
überhinaus zeigen diese Schichten eine geringere katalytische Aktivität
und die Haftfestigkeit zur Substratoberfläche ist nicht ausreichend be-
ständig gegenüber alkalischen Prozeßschritten.

20 In den Beispielen 2 bis 5 werden ausnahmslos haftfeste Metallschich-
ten erhalten, die auch nach einer thermischen Behandlung, beispiels-
weise einem Lötverfahren, oder nach bzw. während einer Behandlung
mit wäßrig-alkalischen Lösungen, wie beispielsweise einer Entwickler-
oder Striplösung für einen Photoresistfilm, ihre Haftfestigkeit zur Poly-
25 imidoberfläche beibehalten.

Die Haftfestigkeit der Metallschichten auf der Substratoberfläche wird
insbesondere durch eine Wärmebehandlung nach der Abscheidung der
stromlos und elektrolytisch abgeschiedenen Metallschichten erhöht
30 (beispielsweise einstündiges Tempern bei 120 °C).

Wird dagegen beispielsweise in Beispiel 5 (Semiadditiv-Technik/Pattern-Plating) anstelle des sauren stromlosen Kupferbades ein alkalisches stromloses Kupferbad verwendet, so werden zwar nach der Abscheidung und einer Temperungsbehandlung bei 150 °C auch haft-
5 feste Kupferschichten auf der Polyimidfolie erhalten. Die Haftfestigkeit sinkt jedoch auf sehr kleine Werte (beispielsweise von 1,2 N/mm auf 0,4 N/mm im Schältestversuch), wenn die mit Kupferstrukturen versehene Polyimidfolie in eine wäßrig-alkalische Entwicklerlösung getaucht wird.

10

Anstelle von Argon kann in den vorgenannten Beispielen auch ein anderes Edelgas, beispielsweise Neon, verwendet werden, wobei dieselben Versuchsergebnisse erhalten werden.

15

20

25

Als Folien ausgebildete, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polyimidfolien mit Leiterzügen können in geeigneten Verfahren zu Stapeln miteinander verklebt werden. Eine doppelseitige oder Vierlagen-Schaltung kann auch auf einen beliebigen starren Träger, beispielsweise eine Keramik- oder FR4-Platte (beispielsweise auch Leiterplatte) oder einen Siliziumträger geklebt oder laminiert werden. Man kann auch zwei, vier oder mehr nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Mehrlagenschaltungen unter Verwendung einer unbeschichteten Polyimid-Zwischenlage aufeinanderkleben und das erhaltene Zwischenprodukt gegebenenfalls mechanisch bohren und auf herkömmliche Weise naßchemisch durchkontaktieren. Die Leiterzüge in den einzelnen Leiterzugebenen werden dann auf herkömmlichem Wege nach dem Bohren von Löchern durch den Stapel hindurch durch stromloses Metallisieren der Lochwände miteinander elektrisch verbunden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abscheidung von gegen wäßrig-alkalische Lösungen resistent haftenden Metallschichten auf Polyimidoberflächen, insbesondere zur Erzeugung feinsten Leiterzugstrukturen, mit folgenden wesentlichen Verfahrensschritten:
 - a- Abscheiden einer ersten kohlenstoff- und sauerstoffarmen Metallschicht auf den Polyimidoberflächen durch Zersetzen flüchtiger Metallverbindungen mittels eines Glimmentladungsverfahrens in Gegenwart einer Gasmischung, enthaltend inerte Gase und Sauerstoff enthaltende Verbindungen,
 - b- stromloses Abscheiden einer zweiten Metallschicht auf der ersten Metallschicht aus einem sauer oder neutral eingestellten Metallisierungsbad.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß inerte Gase, ausgewählt aus der Gruppe der Edelgase und Stickstoff, verwendet werden.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Sauerstoff (O_2) als Sauerstoff enthaltende Verbindung verwendet wird.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Partialdruckes der Sauerstoff enthaltenden Verbindungen zu dem der inerten Gase in der Gasmischung auf einen Wert zwischen 2:1 und 1:8, vorzugsweise zwischen 1:3 und 1:4, eingestellt wird.
- 10 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Partialdruck der Gasmischung auf einen Wert zwischen 1 Pa und 50 Pa eingestellt wird.
- 15 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Palladiumverbindungen als flüchtige Metallverbindungen verwendet werden.
- 20 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Metallschicht in einer Dicke von 0,01 μm bis 0,1 μm abgeschieden wird.
- 25 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Metallisierungsbades zur stromlosen Abscheidung zwischen 2 und 8, vorzugsweise zwischen 2 und 7, eingestellt wird.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur stromlosen Metallisierung ein Nickel-,

Kupfer-, Kobalt-, Palladium- oder Legierungsbad dieser Metalle eingesetzt wird.

- 5 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als zweite Metallschicht eine Nickel/Bor-Legierungsschicht oder eine Nickel/Phosphor-Legierungsschicht mit einem Phosphorgehalt zwischen 3 und 5 Gew.-% Phosphor oder eine Palladiumschicht stromlos abgeschieden wird.
- 10 11. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Schaltungsträgers, umfassend ein elektrisch nichtleitendes Substrat mit Polyimid-
- 15 oberflächen, Leiterzüge mit Leiterzugbreiten und -abständen von im wesentlichen unter 100 μm sowie Löcher mit Durchmessern von im wesentlichen unter 100 μm , herstellbar mittels folgender wesentlicher Verfahrensschritte:
- 20 - Aufbringen einer Metallschicht auf mindestens eine Substrat-
- oberfläche,
- Strukturieren der Metallschicht mittels einer Photomaskentechnik,
- 25 - Ätzen der Löcher im Substrat mittels eines Vakuumätzverfahrens,
- Entfernen der Metallschicht,
- Vorbehandeln der Oberflächen und Lochwände mittels eines Glimmentladungsverfahrens mit einer oxidierenden Gas-
- Mischung, enthaltend eine Sauerstoff enthaltende Verbindung,
- Abscheiden von Metallschichten nach einem der vorstehenden Ansprüche und
- 30 - Strukturieren einzelner Metallschichten mittels einer Photomaskentechnik.

12. Verfahren zur Abscheidung von Metallschichten auf Polyimid-
oberflächen, gekennzeichnet durch alle neuen Merkmale und
Kombinationen von offenbarten Merkmalen.
- 5 13. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Schaltungsträgers,
gekennzeichnet durch alle neuen Merkmale und Kombinationen
von offenbarten Merkmalen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 95/01501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C18/30 C23C16/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 329 845 (SCHERING AG) 30 August 1989 cited in the application see page 6; claim 3 ---	
A	EP,A,0 321 734 (SCHERING AG) 28 June 1989 cited in the application see page 2, line 36 see page 8; claim 3 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 January 1996

Date of mailing of the international search report

22.01.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Nguyen The Nghiep, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

PCT/DE 95/01501

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0329845	30-08-89	DE-A- 3806587 JP-A- 1255670	07-09-89 12-10-89
EP-A-0321734	28-06-89	DE-A- 3744062 JP-A- 1259170 US-A- 4990363	13-07-89 16-10-89 05-02-91

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C18/30 C23C16/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 329 845 (SCHERING AG) 30. August 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6; Anspruch 3 ---	
A	EP,A,0 321 734 (SCHERING AG) 28. Juni 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 36 siehe Seite 8; Anspruch 3 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Januar 1996

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

22.01.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nguyen The Nghiep, N

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ales Aktenzeichen

PCT/DE 95/01501

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0329845	30-08-89	DE-A- 3806587	07-09-89
		JP-A- 1255670	12-10-89
EP-A-0321734	28-06-89	DE-A- 3744062	13-07-89
		JP-A- 1259170	16-10-89
		US-A- 4990363	05-02-91